

W 2080 - 02

POROUS MEMBRANE

Patent number: JP52070988**Publication date:** 1977-06-13**Inventor:** DOI YOSHINAO; KANEKO SHIGEO; HANAMURA TAKEO; FUJII OSAMU; YOSHITAKE KATSUMI; HIRATA TETSUHIKO; TANABE YASUHIRO**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C08J9/00; C08J9/28; H01M2/16; C08J9/00; H01M2/16;
(IPC1-7): C25B13/08; H01M2/16**- european:** C08J9/00M; C08J9/28; H01M2/16C3**Application number:** JP19750073031 19750618**Priority number(s):** JP19750073031 19750618**Also published as:**

US4335193 (A1)

GB1527385 (A)

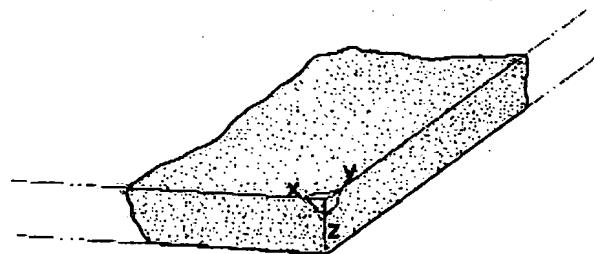
FR2316279 (A1)

DE2627229 (A1)

IT1061840 (B)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP52070988**

PURPOSE: To produce a membrane with high mechanical strength and excellent softness, having fine pores, and composed of polyolefin resin of mean molecular weight in a specific range and inorganic fine powder.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫特許公報(B2) 昭58-19689

⑮Int.Cl.³C 08 J 9/28
C 25 B 13/08

識別記号

厅内整理番号
7438-4F
6761-4K⑯⑭公告 昭和58年(1983)4月19日
発明の数 1

(全12頁)

1

2

⑮多孔膜

審 判 昭54-6298
 ⑬特 願 昭50-73031
 ⑭出 願 昭50(1975)6月18日
 ⑮公 開 昭52-70988
 ⑯昭52(1977)6月13日

⑰發明者 土井良直
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

⑰發明者 金子茂雄
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

⑰發明者 花村武夫
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

⑰發明者 藤井収
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

⑰發明者 吉武克躬
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

⑰發明者 平田哲彦
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

⑰發明者 田辺泰弘
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

⑯出願人 旭化成工業株式会社
 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑯代理 人 井理士 清水猛

⑮引用文献

特 公 昭45-25192 (JP,B1)
 特 公 昭45-32097 (JP,B1)
 特 開 昭49-22472 (JP,A)
 特 開 昭49-37878 (JP,A)

⑮特許請求の範囲

1 数平均分子量15000以上、かつ重量平均分子量30000未満のポリオレフィン樹脂
 40~90容量%、親水性無機微粉体10~60
 5 容量%との混合物を基材とし、30~75%の空孔度を有し、引張破断伸びが65%以上であることを特徴とする微孔性の多孔膜。

発明の詳細な説明

本発明は、実質的にポリオレフィン樹脂と無機粉体の混合物からなり、極めて優れた引張破断伸び等機械的物性と優れた柔軟性を持ち、かつ微細な孔を有する多孔膜に関するものである。

また本発明は、水湿潤性を持ち、電解液中において従来になく小さい電気抵抗を示し、蓄電池隔膜、電解隔膜として有用な多孔膜に関するものである。

従来より、(1)塩化ビニル樹脂に樹脂の溶剤、可塑剤、シリカを混練して成形後、乾燥することにより製造される多孔膜(特公昭37-2922)、
 20 (2)塩化ビニル樹脂粉末とシリカ微粉末の混合物を焼結することにより得られる多孔膜、(3)標準荷重溶融指数(SLMI)0、粘度平均分子量300000以上のポリオレフィン樹脂、シリカ、可塑剤混合物を溶融成形した後、可塑剤を抽出することによる多孔膜(米国特許第3351495号—特公昭45-32097号に対応)等が知られている。

ところで、多孔膜を電解隔膜、蓄電池隔膜等の用途に使用する場合、多孔膜は電解液中において電気抵抗が小さいことが要求され、これを実現するためには、空孔度を大きくするとともに薄膜にすることが極めて有効な手段である。ところが、前記(1)(2)の塩化ビニル樹脂からなる多孔膜は、脆く柔軟性に欠けるため、0.4%以下の膜厚では実用的なものは得られず、また通常の比較的低分子量のポリオレフィン樹脂と、多量の無機微粉体からなる多孔膜は、前記(3)の参考例1に示されるように引張破断伸びや柔軟性が失なわれ実用に耐え

ぬほどに脆くなってしまう。この柔軟性の欠除、脆さを解決する方法として、前記(3)に示された方が有効ではあるが、 $SLMI = 0$ 、粘度平均分子量(=重量平均分子量)300000以上という流動性の悪い特殊なポリオレフィン樹脂を用いるため、成形加工性が悪く、薄膜化しにくい。さらに単位厚み当たりの電気抵抗も高いものしか得られない。

本発明者らは、極めて優れた引張破断伸び等機械的物性を備え、かつ上記欠点を改良した高空孔度の多孔膜を得るために鋭意研究を重ねた結果、数平均分子量15000以上、かつ重量平均分子量30000未満のポリオレフィン樹脂を用いること、および樹脂、無機微粉体空孔度の比率をバランスよく設定することにより克服し、良好な成形加工性と優秀な性能を兼ね備えた多孔膜を実現するに至った。

即ち、本発明は、数平均分子量15000以上、かつ重量平均分子量30000未満のポリオレフィン樹脂40~90容量%、親水性無機微粉体10~60容量%の混合物を基材とし、30~75%の空孔度を有し、引張破断伸びが65%以上であることを特徴とする多孔膜に関するものである。特に本発明により、電解隔膜、蓄電池隔膜として充分な引張破断伸び等機械的物性と、優れた柔軟性を有する高空孔度の多孔薄膜の製造を可能とした。さらにこの多孔薄膜は、塩化ビニル焼結膜、塩化ビニル抽出多孔膜等、従来技術による隔膜の十分の一程度と飛躍的に小さい電気抵抗の隔膜を実現するものである。

また本発明の効果について、前記従来技術(3)に示された $SLMI = 0$ の高分子量ポリオレフィン樹脂を用いた場合とを詳細に比較すると、

(1) 電気抵抗が低い

近年鉛蓄電池は小型化、高性能化が要求され、これを実現する上で、蓄電池隔膜は0.25%以下の薄膜で、かつ $0.0007 \Omega dm^2$ /枚以下の低電気抵抗のものが望まれる。

しかしながら、 $SLMI = 0$ ($M_w \geq 300000$) のポリオレフィン樹脂からなる多孔膜では、後記参考例7に見られるように薄膜化が困難な上に、さらに単位厚み当たりの電気抵抗は M_w に依存して増加するため、 $0.0007 \Omega dm^2$ /枚以下にすることは困難である。これに対して、本発

明で規定する範囲のポリオレフィン樹脂を用いると、優れた引張破断伸びを保持しながら、 M_w が小さいことにより、単位厚み当たりの電気抵抗は小さくなり、かつ薄膜化が容易であることがあわせて、 $0.0007 \Omega dm^2$ /枚の極めて低い電気抵抗の蓄電池隔膜を実現する。参考例7と同一組成、同一条件で行なつた実施例8では、電気抵抗は単位厚み当たりで $\frac{1}{2}$ 、1枚当たりで $\frac{1}{3}$ と大巾に低下している。このように M_w を小さくすると電気抵抗が低下するという効果は、本発明者らが初めて見出したものである。

(2) 生産性が良好である

実施例8、参考例7では同一条件で成膜したにもかかわらず、参考例7では $SLMI = 0$ ($M_w \geq 300000$) の超高分子量のポリオレフィン樹脂を用いているために、流動性が悪い。これに対し、実施例8では $SLMI > 0$ ($M_w < 300000$) の比較的低分子量のポリオレフィン樹脂を用いていることにより流動性が良好であり、参考例7の実に2倍の吐出量が得られる。

この生産性の良さは、著しい経済的效果をもたらすものである。

(3) ポリオレフィン樹脂の価格が安い

本発明に用いられる限定された分子量を有するポリオレフィン樹脂は、通常の比較的低分子量のものと同様低価格である。これに対し、比較例7に用いた $SLMI = 0$ の高分子量ポリオレフィン樹脂の価格は約2.5倍である。

30 本発明は、このような高価な樹脂を用いることなく、優れた引張破断伸び等機械的物性と柔軟性を備えた多孔膜を実現する。

本発明による多孔膜は、実質的にポリオレフィン樹脂、無機微粉体および微細な空孔により構成される。なお、その他に多孔膜の性能を害なわない範囲で、酸化防止剤、滑剤、顔料、カーボンブラック等を添加することが許される。

本発明におけるポリオレフィン樹脂としては、数平均分子量15000以上、重量平均分子量30000未満の範囲のものであれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンおよびこれらの共重合物、混合物であつてもよい。これらの樹脂のうち、ポリエチレンが好ましいものである。

本発明の最大の特徴は、ポリオレフィン樹脂の

5

選定にある。さらには、ポリオレフィン樹脂の数平均分子量の限定にある。ポリオレフィン樹脂は数平均分子量15000以上、かつ重量平均分子量30000未満、好ましくは20000以下のものを用いることが必要である。この範囲のポリオレフィン樹脂を用いることにより、0.05～10%の柔軟性を有する多孔膜を形成する。数平均分子量が15000未満のポリオレフィン樹脂を用いた場合、得られる多孔膜は引張破断伸びがなく脆いものとなってしまう。また重量平均分子量が30000以上であると溶融時の流動性が悪いため、成形性が悪く、薄膜化が難かしい。さらに単位厚み当たりの電気抵抗が増加するため好ましくない。

本発明において、ポリオレフィン樹脂の数平均分子量15000以上とした根拠についてさらに述べる。

多孔膜に数平均分子量15000以上のポリオレフィン樹脂を用いることにより生ずる効果については、後記実施例1と参考例2、実施例4と参考例1、実施例3と参考例3のように、ほど同一の重量平均分子量のポリオレフィン樹脂を用いながら、数平均分子量のちがいにより引張破断伸びは大きく異なる。また実施例10に見られるように、数平均分子量が15000を境として、これを下まわると急激に引張破断伸びが低下する現象が見られることから明らかである。また数平均分子量15000の臨界性については、ポリオレフィン樹脂単体では破断伸びが急激に減少するような現象は見られないことから、ポリオレフィン樹脂と無機微粉体からなる多孔膜についてのみ生ずる現象である。

また重量平均分子量が30000未満の比較的低分子量のポリオレフィン樹脂の数平均分子量は10000前後のものが多く、15000を超えるものは少ない。すなわち、本発明に用いられる数平均分子量15000以上、かつ重量平均分子量30000未満のポリオレフィン樹脂は、SLMI=0のポリオレフィン樹脂のように特殊ではないが、かなり特異な限定された樹脂であるといえる。

この無機微粉体とポリオレフィン樹脂からなり、引張破断伸び等機械的物性に優れ低い電気抵抗を備えた多孔膜を得るために樹脂として、先に述べ

6

た特異な限定されたポリオレフィン樹脂を選定するにあたっては、通常ポリオレフィン樹脂を選定する上ではありません用いられない数平均分子量というものを用いて、初めて本発明の目的を達成しうるものである。

以上のように本発明は、ポリオレフィン樹脂と無機微粉体からなる多孔膜において、 $M_n \geq 15000$ のポリオレフィン樹脂を用いることにより、前記従来技術3に示されるSLMI=0($M_w = 300000$)のような特殊なポリオレフィン樹脂を用いることなく、充分な引張破断伸び等機械的物性と柔軟性を有する産業上極めて有効な多孔膜を実現するものである。

無機微粉体は多孔膜に水湿润性を賦与するものである。無機微粉体は平均粒径0.005～0.5μ、かつ比表面積50～500m²/gの範囲にある微小粒子または多孔性粒子であることが好ましい。

また無機微粉体は親水性であり、かつ水に可溶であつてはならない。本発明に用いられる無機微粉体の例としては、微粉珪酸、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリックレー、微粉タルク、酸化チタン、珪藻土等が挙げられる。またこれらの無機微粉体を2種類以上混合して用いてもかまわない。酸性電解液を用いる電解隔膜、鉛蓄電池隔膜の用途には微粉珪酸が特に有効である。しかし、これに限定されるものではない。

ポリオレフィン樹脂および無機微粉体混合物は、ポリオレフィン樹脂40～90容量%、無機微粉体10～60容量%の組成比からなる。隔膜等の用途にはポリオレフィン50～80容量%、無機微粉体20～50容量%であることが好ましい。

さらに好ましくはポリオレフィン60～70容量%、無機微粉体30～40容量%である。無機微粉体量が60容量%を超えると、たとえ数平均分子量15000以上のポリオレフィンであつても、柔軟性が失なわれて実用に供するものが得られない。また無機微粉体が10容量%より少ないと、膜の強度は増大するが、膜の水湿润性が失なわれてしまい、隔膜等の用途には不適である。

本発明による多孔膜は、ポリオレフィン樹脂、無機微粉体組成物を基材としながら、30～75%の空孔率を有し、この空孔は0.005～0.5μの平均孔径の微細かつ網状の複雑な形状をした孔

により形成されている。空孔度30%未満では電気抵抗が大きくなり、隔膜等の用途には有効でない。また75%を超えると、膜の強度は低下し実用的ではない。強度および電気抵抗等のバランスから、空孔度は4.5～6.5%にあることが好ましい。またイオンを容易に通過させ、かつ固体物質の通過を防止するためには、平均孔径0.005～0.5μの微細孔であることが隔膜等の用途には極めて有効である。

本発明による多孔膜は、6.5%以上の引張破断伸びを有することが必要である。本発明者らの実験によれば、実施例7に見られるように、6.5%の引張破断伸びがあれば耐折強さも480回と充分な柔軟性を有する。しかしながら、6.5%を下まわると参考例1～4に見られるように、耐折強さも急激に低下し柔軟性が失なわれ、脆く実用に供することができない。

本発明における多孔膜は、0.05～1.0%の膜厚を有する。特に成形性の良さ、充分な膜強度から0.10～0.30%のものが隔膜等の用途として特に好ましいものである。

このように、本発明は、微細かつ網状の複雑な形状の孔を持つ高空孔度の薄膜で、極めて優れた引張破断強さ等機械的物性と優れた柔軟性を兼ね備えながら、従来になく抜群に低い電気抵抗を実現した。また本発明は、極めて高性能の隔膜をもたらすものである。

本発明のポリオレフィン樹脂および無機微粉体からなる多孔膜は、次の方法で製造することができる。しかしながら、本発明は、決してこの製造方法に限定されるものではない。

ポリオレフィン樹脂、無機微粉体、有機液状体の合計容量に対し、6～35容量%の無機微粉体に、30～75容量%の有機液状体をヘンシェルミキサー等の通常の混合機で混合して、有機液状体を無機微粉体表面に吸着させる。次いで10～60容量%で、かつ無機微粉体の $\frac{2}{3}$ ～9倍量(重量)のポリオレフィン樹脂粉末を添加混合する。この三成分混合物は、押出機、バンパリー・ミキサー、二本ロール、ニーダー等の溶融混練装置により混練される。得られた混練物は溶融成形法により、0.05～1.0%の膜に成形される。溶融成形法としては、押出成形、カレンダー成形、圧縮成形、射出成形がある。特に0.05～1%の薄膜を

製造するには、押出成形が有効である。また射出成形により1～10%の厚板も製造可能である。得られた膜中から、用いた有機液状体の溶剤を用いてポリオレフィン樹脂の融点以下の温度にて有機液状体を抽出し、次いで溶剤を乾燥除去する。これによりポリオレフィン樹脂40～90容量%、無機微粉体10～60容量%の混合物からなり、30～75%の空孔度を有する多孔膜が得られる。

本製造方法に記載された有機液状体としては、

10 溶融成形時に液体状態に保ち、かつ一般的有機溶剤、水等に溶解し、容易に成形物から抽出されるものが好ましい。代表的な例として、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル、トリクロレジルホスフエート等のリン酸エステル、その他アジピン酸エステル、トリメリト酸エステル等の耐熱性有機酸エステル類、ポリエチレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。

有機液状体の溶剤としては、水やメタノール、20 エタノール等アルコール類、アセトン、MEK等ケトン類、1,1,1-トリクロルエタン等塩素系炭化水素等一般的有機溶剤が用いられる。

次に本発明の効果を明らかにするために実施例を示す。しかし、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、諸物性は次の測定方法によつた。

数平均分子量(M_n)：

重量平均分子量(M_w)：

ゲルパーセンションクロマトグラフィ(GPC)により測定

① 装置 Waters社製 Model 200型
カラム 東洋ソーダ製 スチレン-ジビニル
ベンゼン系ゲル
G3000S, G4000S, G5000S,
G6000S, G7000S, 計5本
(長さ1220%，直徑8%)

② 測定条件

- i) 溶媒 1, 2, 4-トリクロルベンゼン
- ii) 温度 135°C
- iii) 流量 1.0 ml/min
- iv) サンプル濃度 0.1 w t %
- v) サンプル注入量 2 ml(注入時間120秒)

③ 較正曲線

- i) Standard Polystyrene Pressure

9

Chemical Co. 製

Mono-Disperse Polystyrene

Standard 分子量 180000, 670000,
200000, 97200, 20000, 10000,
4000 の 7 種

ii) ポリオレフィン分子量への換算

ポリオレフィン樹脂をカラム分別し、各フラクション毎の GPC. Polystyrene 換算 \bar{M}_w を測定、一方、各フラクション毎を粘度法により M_w を測定、両者から補正係数を決定する。使用する粘度式

$$HDPE(\eta) = 6.20 \times 10^{-4} \times \bar{M}_w^{0.70} \quad (\text{デカリン}, 135^\circ\text{C})$$

$$PP(\eta) = 1.10 \times 10^{-4} \times \bar{M}_w^{0.80} \quad (\text{デカリン}, 135^\circ\text{C})$$

また $\bar{M}_w = 600000$ および 450000 のポリエチレンについては、GPCによる測定が難しいため溶液粘度法により下記式を用いて測定した。

$$[\eta] = 6.20 \times 10^{-4} \times \bar{M}_w^{0.70} \quad [\text{Chiang の式}]$$

135 °C でデカリン溶液にて測定

組成比(容量%) :

各組成の添加重量を真比重にて除した値から算出。

空孔度% :

空孔容積／多孔膜容積 × 100 なお、空孔容積 = 含水重量 - 絶乾重量

比表面積(m^2/g) :

BET 吸着法により測定。

装置 島津製作所製表面積測定装置 ADS-IB ガスの種類 N_2

平均孔径(μ) :

水置換法により求められた多孔膜の細孔容積 V (ml/g) および BET 吸着法によつて得られた多孔膜の比表面積 S (cm^2/g) の測定値より下式にて求める。

$$D = \frac{2V}{S} \times 10^4 (\mu)$$

最大孔径(μ) :

ASTM E 128-61 にしたがいメタノールを用いて測定。

引張破断強さ :

JIS-K-6781 に準じてインストロン型引張試験機にて測定。

10

条件:

サンプル タンギク型 巾 1.0 mm チヤツク間距離 100 mm 試験速度 200 mm/min
電気抵抗 ($\Omega dm^2/\text{枚}$) :

5 JIS-C-2313 にしたがい、比重 1.200 の稀硫酸にて測定。

耐折強さ(回) :

JIS-P-8115 にしたがい、張力 0.3 kg / mm巾にて測定。

10 SLM I (g/10分) :

ASTM-D-1238-73 にしたがい、ポリエチレンは条件 E、ポリプロピレンは条件 L にて測定。

実施例 1

15 微粉珪酸(比表面積 175 m^2/g 、平均粒径 1.6 $m\mu$) 1.5 容量% とジオクチルフタレート(DOP) 6.1 容量% をヘンシエルミキサーで混合し、これに $\bar{M}_w = 85000$ 、 $\bar{M}_n = 21000$ 、 SLM I 1.0 のフィルムグレードのポリエチレンパウダー 2.4 容量% を添加、再度ヘンシエルミキサーで混合した。当該混合物を 3.0% の二軸押出機にて混練し、ペレットにした。このペレットを 4.0% の押出機に 4.0% 巾 T ダイを取付けたフィルム製造装置にて成形した。この時の樹脂圧

25 は 120% であった。成形された膜は室温の攪拌されたメタノール中に 5 分間浸漬し、DOP の抽出を行つた。得られた多孔膜の平均厚みは 0.135% 、空孔度は 5.8% 、また多孔膜基材の組成はポリエチレン 61.5 容量% 、微粉珪酸 38.3 容量% 、

30 DOP 0.2 容量% であった。多孔膜の引張強さは 2.9% 、破断伸びは 10.6% 、耐折強さは 2400 回で優れた伸びと柔軟性を持つていた。電気抵抗は 0.00022 $\Omega dm^2/\text{枚}$ 、平均孔径 0.02 μ 、最大孔径 0.09 μ であった。またこの膜の上に水滴を落すと瞬間に吸収された。

実施例 2

実施例 1 に用いた微粉珪酸 1.3 容量% 、ポリエチレンパウダー 3.4 容量% およびトリメリト酸オクチル 5.3 容量% を用いて、実施例 1 にしたがつて多孔膜を作つた。得られた多孔膜の基材の組成はポリエチレン 72.2 容量% 、微粉珪酸 27.5 容量% 、トリメリト酸オクチル 0.3 容量% であった。膜の空孔度 4.9% 、膜厚 0.085% であつた。多孔膜の性能は次のとおりである。引張強さ 6.2

11

kg/cm^2 、破断伸び 201%、耐折強さ 10000 回以上、電気抵抗 0.00033 $\Omega \text{dm}^2/\text{枚}$ で、水湿潤性は良好であつた。

実施例 3~7

$\bar{M}_w = 180000$ 、 $\bar{M}_n = 17000$ 、 $SLMI = 0.04$ のポリエチレンを用いた以外は、全て実施例 1 にしたがつた。得られた多孔膜の性能を表 1 に示した。

以下実施例 4, 5, 6, 7 を表 1 に示した。

参考例 1

$\bar{M}_w = 120000$ 、 $\bar{M}_n = 11000$ 、 $SLMI = 0.3$ のポリエチレンを用いた以外は、実施例 1 にしたがつて成膜した。得られた多孔膜の組成は、ポリエチレン 61.4 容量%、微粉硅酸 38.5 容量% であつた。空孔度は 56%、膜厚は 0.285 mm であつた。多孔膜の性能は次のとおりであつた。引張強さ 21 kg/cm^2 、破断伸び 11%、耐折強さ 2 回であり、柔軟性に欠け、脆いものであつた。電気抵抗は 0.00042 $\Omega \text{dm}^2/\text{枚}$ であつた。

参考例 2~4

$\bar{M}_w = 83000$ 、 $\bar{M}_n = 7500$ 、 $SLMI = 0.9$ のポリエチレンを用いた以外は、実施例 1 にしたがつて成膜した。得られた膜の破断伸びは 2%、耐折強さ 0 回と非常に脆かつた。膜性能を表 1 に示した。以下参考例 3, 4 を表 1 に示した。

参考例 5

実施例 1 に用いた微粉硅酸 15 容量%、ナフテン系プロセスオイル 61 容量%、 $\bar{M}_v = 450000$ 、 $SLMI = 0$ のポリエチレン 24 容量% を用い、実施例 1 にしたがい成膜した。その時の樹脂圧は 420 kg/cm^2 であつた。膜厚は 0.52% であり、樹脂圧が高く、成膜が安定しないため、これ以下の厚みにすることはできなかつた。石油エーテルで一時間抽出して得た多孔膜の基材の組成は、ポリエチレン 60.4 容量%、微粉硅酸 37.9 容量%、プロセスオイル 1.7 容量% であつた。多孔膜の性能は引張強さ 31 kg/cm^2 、破断伸び 9.8% であつた。しかし、電気抵抗は 0.0048 $\Omega \text{dm}^2/\text{枚}$ で、実施例 1 の 20 倍の大きさであつた。膜上に水滴を落すと、吸収されるまでに 40 秒かゝつた。

実施例 8

微粉硅酸（ニプシル VN-3（商品名）、比表面積 280 m^2/g 平均粒径 1.6 μ ）13.6 容量

12

%、DOP 60.8 容量%、 $\bar{M}_w = 85000$ 、 $\bar{M}_n = 21000$ 、 $SLMI = 1$ のポリエチレン樹脂（Suntec S-360P（商品名））25.6 容量% をヘンシェルミキサーで混合し、これを 5 30% の二軸押出機にて混練し、ペレットにした。このペレットを 30% の二軸押出機に 420% の T ダイを取付けたフィルム製造装置にて成形した。

この時のスクリュー回転数 80 rpm で、樹脂 10 圧 80 kg/cm^2 、吐出量 13.2 kg/h であつた。成形された膜は 1, 1, 1 トリクロロエタン（クロロセン（商品名））中で 5 分間浸漬し、DOP の抽出を行なつた。得られた多孔膜の平均膜厚は 0.20%、気孔率は 56% であつた。この膜の引張強さは 28 kg/cm^2 、破断伸びは 320% と充分な強伸度と柔軟性を持つていた。また電気抵抗は 0.00042 $\Omega \text{dm}^2/\text{枚}$ ($0.00021 \Omega \text{dm}^2/0.1 \text{mm}^2$) で、従来技術による電池隔離板の $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{10}$ の電気抵抗値の極めて優れたイオン透過性を持つ 20 ていた。

実施例 9

$\bar{M}_w = 250000$ 、 $\bar{M}_n = 18000$ 、 $SLMI = 0.03$ のポリエチレン樹脂を用いた以外は実施例 8 にしたがつた。成膜時スクリュー回転数 80 rpm で、樹脂圧 83 kg/cm^2 、吐出量 10.9 kg/h であつた。得られた多孔膜の平均膜厚は 0.22 mm、気孔率 53%、引張強さは 41 kg/cm^2 、破断伸びは 29.5% と充分な強伸度と柔軟性を持つていた。電気抵抗は 0.00055 $\Omega \text{dm}^2/0.00025 \Omega \text{dm}^2/0.1 \text{mm}^2$ で優れたイオン透過性を示した。

参考例 6

$\bar{M}_w = 330000$ 、 $\bar{M}_n = 20000$ 、 $SLMI = 0$ のポリエチレン樹脂を用いた以外は実施例 8 にしたがつた。成膜時スクリュー回転数は 80 rpm で、樹脂圧 100 kg/cm^2 、吐出量は 8.6 kg/h で実施例 8 の $\frac{2}{3}$ であつた。

得られた多孔膜の平均膜厚は 0.25 mm、気孔率は 51% であつた。引張強さは 48 kg/cm^2 、破断伸びは 24.0% と充分な強伸度と柔軟性を持つていたが、電気抵抗は 0.00083 $\Omega \text{dm}^2/0.00033 \Omega \text{dm}^2/0.1 \text{mm}^2$ で、実施例 8 に比較して 1 枚当たり 2 倍、0.1% 厚当たりで 1.5 倍と大きくなつた。

13

参考例 7

$\bar{M}_w = 600000$ 、 $SLMI = 0$ のポリエチレン樹脂を用いた以外は実施例 8 にしたがつた。

成膜時スクリュー回転数 80 rpm、樹脂圧 1.01 kg/cm²、吐出量は 6.9 kg/h で実施例 8 の約 $\frac{1}{2}$ であつた。また、この時の膜厚は 0.30% で、これ以下の厚みで安定に成膜することは困難であつた。

多孔膜の気孔率は 5.1%、引張強さは 6.3 kg/cm² 破断伸びは 1.95% で、充分な強伸度を備えていたが、電気抵抗は 0.00120 Ωdm/枚 ($0.00040 \Omega\text{dm}/0.1 \text{mm}^2$) で、実施例 8 に比較して 1 枚当りで 3 倍、0.1% 厚当りで 2 倍であつた。

実施例 8 および 9、参考例 6 および 7 を表示すると表 2 のとおりである。

実施例 10

$\bar{M}_w = 65000$ 、 $\bar{M}_n = 13200$ と、 $\bar{M}_w = 330000$ 、 $\bar{M}_n = 22000$ の二種類のポリエチレン樹脂を各種組成比でブレンドしたポリエチレン樹脂を用いた以外、全て実施例 8 にしたがつて多孔膜を製造した。

その時のブレンドしたポリエチレン樹脂の \bar{M}_w 、 \bar{M}_n 、 $SLMI$ および得られた多孔膜の性能を表 3 および図面に示した。この表から明らかのように、 \bar{M}_n が 15000 を境として、これを下まわると破断伸びが急激に低下して、脆い膜しか得られなくなる。

$\bar{M}_n = 14500$ のブレンドポリエチレン樹脂の \bar{M}_w が 116000 であり、実施例 8 のポリエチレン樹脂の \bar{M}_w が 85000 しかないにもかゝわらず、破断伸びが 3.20% あることから $\bar{M}_n \geq 15000$ がこの多孔膜の破断伸びを支配していることは明白である。

実施例 11

微粉珪酸(ニプシル VN-3) 13.0 容量%、ジブチルフタレート(DBP) 6.08 容量%、 $\bar{M}_w = 230000$ 、 $\bar{M}_n = 38000$ 、 $SLMI = 3$ のポリプロピレン樹脂(住友)ブレン II-501 27.0 容量% を用いて、実施例 8 にしたがい多孔膜を製造した。

得られた多孔膜の平均膜厚は 0.21%、気孔率は 5.7%、平均孔径は 0.03 μ であつた。この膜

14

の引張破断強さは 2.7 kg/cm²、破断伸びは 1.30% と次分な強伸度と柔軟性をもつていた。また電気抵抗は 0.00038 Ωdm/枚 ($0.00018 \Omega\text{dm}/0.1 \text{mm}^2$) と極めて低いものであつた。

実施例 12

アルミナ(西独デグツサ社製、Aluminum Oxide-C、比表面積 1.00 m²/g、平均粒径 2.0 μ) 9 容量%、DOP 6.0 容量%、ポリエチレン樹脂(Suntec S-360P) 31 容量% を

用いて、実施例 8 にしたがい多孔膜を製造した。

得られた多孔膜は 7.8% のポリエチレン樹脂と 2.2% のアルミナからなつていた。膜厚は 8.5 μ、空孔度は 4.9%、平均孔径は 0.04 μ であつた。引張破断強さは 2.9 kg/cm²、破断伸びは 2.30%

と良好な機械的物性を備えていた。また電気抵抗は 0.00023 Ωdm/枚 と極めて低かつた。

実施例 13

酸化チタン(西独デグツサ社製、Titanium Oxide P-25 比表面積 5.0 m²/g、平均粒径 3.0 μ) 2.7 容量%、DOP 4.6 容量%、ポリエチレン樹脂(Suntec S-360P) 2.7 容量% を用い、実施例 8 にしたがい多孔膜を製造した。

得られた多孔膜の組成は、酸化チタン 5.0 容量%、ポリエチレン樹脂 5.0 容量% であつた。膜厚は 9.5 μ、気孔率は 4.0%、平均孔径は 0.10 μ であつた。この膜の引張破断強さは 2.2 kg/cm²、破断伸びは 8.5%、電気抵抗は 0.00055 Ωdm/枚 と機械的物性、電気抵抗とも優れていた。

実施例 14

微粉珪酸(西独デグツサ社製、Aerosil #500、比表面積 5.00 m²/g、平均粒径 7 μ) 1.3 容量%、DOP 7.4 容量%、ポリエチレン樹脂(Suntec S-360P) 1.3 容量% を用い、実施例 8 にしたがい多孔膜を製造した。

得られた膜の組成は、微粉珪酸 5.0 容量%、ポリエチレン樹脂 5.0 容量%、膜厚は 3.00 μ、気孔率は 7.5%、平均孔径は 0.008 μ であつた。また引張破断強さは 1.7 kg/cm²、破断伸びは 7.0% と良好な強伸度と柔軟性を備えていた。また電気抵抗は 0.00033 Ωdm/枚 と極めて低いものであつた。

15

16

表 1

16	原 料 組 成						
	ポリエチレン樹脂			無機微粉体		有機液状体	
	SLMI	分子量	組成比 容量%	種類 (比表面積)	組成比 容量%	種類	組成比 容量%
実施例 1	1.0	\bar{M}_w 85000 \bar{M}_n 21000	24	微粉硅酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 2	1.0	\bar{M}_w 85000 \bar{M}_n 21000	34	微粉硅酸 (175 m ² /g)	13	トリメリト酸 オクチル	53
" 3	0.04	\bar{M}_w 180000 \bar{M}_n 17000	24	微粉硅酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 4	0.8	\bar{M}_w 110000 \bar{M}_n 18000	24	微粉硅酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 5	1.0	\bar{M}_w 85000 \bar{M}_n 21000	20	微粉硅酸 (300 m ² /g)	14	DOP	66
" 6	0.8	\bar{M}_w 100000 \bar{M}_n 17000	24	微粉硅酸 (175 m ² /g)	16	ポリエチレン グリコール + 600	60
" 7	1.0	\bar{M}_w 85000 \bar{M}_n 21000	30	炭酸カルシウム (87 m ² /g)	25	DOP	45
参考例 1	0.3	\bar{M}_w 120000 \bar{M}_n 11000	24	微粉硅酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 2	0.9	\bar{M}_w 83000 \bar{M}_n 7500	24	微粉硅酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 3	0.04	\bar{M}_w 160000 \bar{M}_n 9000	24	微粉硅酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 4	5	\bar{M}_w 52000 \bar{M}_n 12000	24	微粉硅酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 5	0	\bar{M}_w 450000	24	微粉硅酸 (175 m ² /g)	15	プロセスオイル	61

17

18

表 1

16	多孔膜基材組成		空孔度%	平均膜厚%	引張特性		耐折強さ回	電気抵抗×10 ⁻⁴ Ωdm ² /枚
	ポリエチレン容量%	無機粉体容積%			引張強さkg/cm ²	破断伸び%		
実施例1	61.5	38.3	58	0.135	29	106	2400	2.2
" 2	72.2	27.5	49	0.085	62	201	>10000	3.3
" 3	61.5	38.4	59	0.185	30	156	3200	2.9
" 4	61.4	38.3	56	0.170	28	166	1800	3.3
" 5	59.0	40.9	66	0.270	22	129	1100	2.8
" 6	60.0	39.2	55	0.265	28	72	760	4.6
" 7	54.4	45.2	42	0.255	78	65	480	11.8
参考例1	61.4	38.5	56	0.285	21	11	2	4.2
" 2	61.5	38.3	59	0.211	20	7	0	3.4
" 3	61.3	38.5	58	0.244	24	22	29	3.5
" 4	61.3	38.4	53	0.372	—	—※1	0	12.5
" 5	60.8	37.9	53	0.520	31	98	—※2	48.0

※1 脆いため測定不能

※2 厚過ぎるため測定不能

19

20

表 2

No.	原 料 組 成						
	ポリエチレン樹脂			無機微粉体		有機液状体	
	SLMI	分子量	組成比 容量%	種類	組成比 容量%	種類	組成比 容量%
実施例8	1.0	M _w =85000 M _n =21000	25.6	微粉硅酸 (280 m ² /g)	13.6	DOP	60.8
" 9	0.03	M _w =250000 M _n =18000	25.6	微粉硅酸 (280 m ² /g)	13.6	DOP	60.8
比較例6	0	M _w =330000 M _n =20000	25.6	微粉硅酸 (280 m ² /g)	13.6	DOP	60.8
" 7	0	M _w =600000	25.6	微粉硅酸 (280 m ² /g)	13.6	DOP	60.8

表 2

No.	多孔膜基材組成		空 孔 度 %	平 均 膜 厚 %	引張特性 電気抵抗				吐出量 kg/hr
	ポリエチ レン樹脂 容量 %	無機微粉体 容量 %			引 張 強 さ kg/cm	引 張 伸 び %	一枚当り ×10 ⁻⁴ Ω dm/ 枚	0.1%当り ×10 ⁻⁴ Ω dm/ 0.1%	
実施例8	65.3	34.7	5.6	0.20	28	320	4.2	2.1	13.2
" 9	65.3	34.7	5.3	0.22	41	295	5.5	2.5	10.9
比較例6	65.3	34.7	5.1	0.25	48	240	8.3	3.3	8.6
" 7	65.3	34.7	5.1	0.30	63	195	12.0	4.0	6.9

表 3

組成		$\bar{M}_w = 65000$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	実施例8 Suntac S-360P
PE $\bar{M}_n = 13200$		PE $\bar{M}_n = 13200$	0	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.0
PE $\bar{M}_w = 330000$		PE $\bar{M}_n = 22000$	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0	0
$\bar{M}_w \times 10^4$		$\bar{M}_n \times 10^4$	33.0	30.4	27.8	25.0	22.4	20.1	17.3	14.5	11.6	8.2	6.5	8.5
ボリマ	$\bar{M}_n \times 10^4$	$\bar{M}_n \times 10^4$	2.20	2.08	1.92	1.83	1.74	1.65	1.58	1.52	1.45	1.36	1.32	2.1
	SLMI 8/10分	SLMI 8/10分	0	0	0.03	0.05	0.11	0.14	0.2	0.4	0.7	2.9	4.8	1.0
多孔膜性能	引張強さ kg/cm ²	引張強さ kg/cm ²	3.9	3.4	3.1	2.9	2.7	2.6	2.4	2.1	2.0	2.2	2.8	
	破断伸び %	破断伸び %	30.5	30.8	28.2	29.5	32.0	22.4	19.0	8.1	3.0	1.6	2	32.0
	電気抵抗 $\times \frac{10^{-4} \Omega \text{dm}^2}{0.1 \text{mm}}$	電気抵抗 $\times \frac{10^{-4} \Omega \text{dm}^2}{0.1 \text{mm}}$	3.5	3.1	2.8	2.4	2.2	2.2	2.3	2.5	2.7	3.0	2.8	2.1

23

図面の簡単な説明

図面は実施例10においてブレンドしたポリエ

24

チレン樹脂の \bar{M}_w 、 \bar{M}_n 、SLMIおよび得られた多孔膜の性能を示す図表である。